

D - 12005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. März 2003 (20.03.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/022418 A1

(51) Internationale Patentklassifikation²: B01J 8/04, 8/06, C07C 51/265

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09515

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. August 2002 (26.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 44 857.0 12. September 2001 (12.09.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): DEGGENDORFER WERFT UND EISENBAU GMBH [DE/DE]; Werftstrasse 17, 94469 Deggendorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GÜTLHUBER, Friedrich [DE/DE]; Gartenstrasse 4, 94526 Metten (DE).

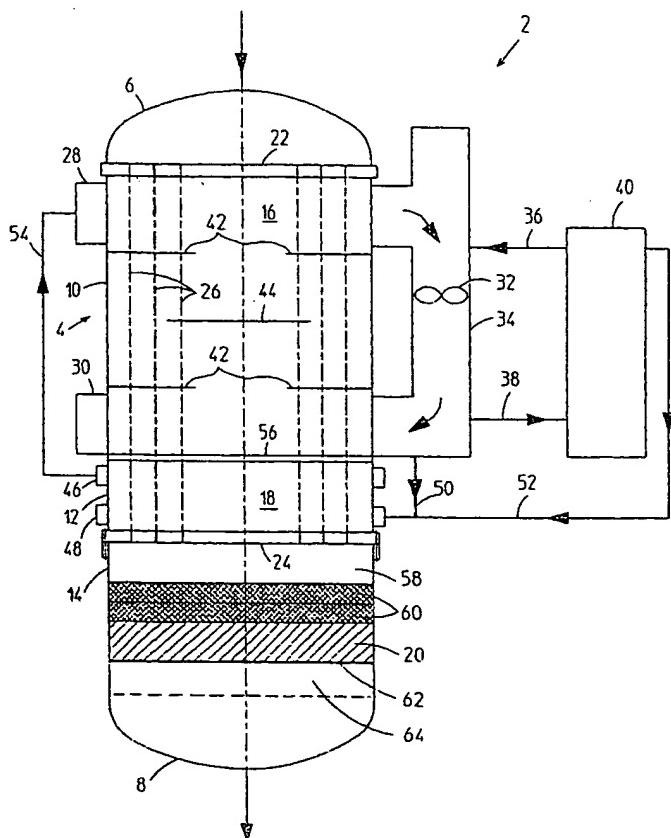
(74) Anwälte: BAUER, Robert usw.; Boeters & Bauer, Bereiteranger 15, 81541 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, KR, US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: REACTOR ARRANGEMENT FOR CARRYING OUT CATALYTIC GAS PHASE REACTIONS, ESPECIALLY TO OBTAIN PHTHALIC ACID ANHYDRIDE

(54) Bezeichnung: REAKTORANORDNUNG FÜR DIE DURCHFÜHRUNG KATALYTISCHER GASPHASENREACTIONEN, INSbesondere ZUR GEWINNUNG VON PHTHALSÄUREANHYDRID



(57) Abstract: Disclosed is a reactor arrangement (2) for carrying out catalytic gas phase reactions, especially for obtaining phthalic acid anhydride from o-xylol and/or naphthalene, comprising a main reactor (16) with a catalyst filling in the form of a liquid cooled tube reactor and a secondary reactor (20) arranged downstream therefrom and preceded by a cooling stage (18). The inventive reactor arrangement is characterized in that the cooling stage and the secondary reactor are disposed in the same housing as the main reactor, thereby enabling the gas volume of the main reactor to be kept to a minimum to ensure relatively easily controllable high-load operation in an explosion zone.

(57) Zusammenfassung: Eine Reaktoranordnung (2) für die Durchführung katalytischer Gasphasenreaktionen, insbesondere zur Gewinnung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin, mit einem eine Katalysatorfüllung aufweisenden Hauptreaktor (16) in Gestalt eines flüssigkeitsgekühlten Röhrenreaktors und einem diesem nachgeschalteten Nachreaktor (20), dem eine Kühlstufe (18) vorausgeht, kennzeichnet sich dadurch, dass sich die Kühlstufe und der Nachreaktor mit dem Hauptreaktor in ein- und derselben Gehäuse befinden. Damit kann das Gasvolumen im Anschluss an den Hauptreaktor minimal gehalten werden, um

WO 03/022418 A1

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

Best Available Copy



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR). **Veröffentlicht:** — mit internationalem Recherchenbericht

Erklärung gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i) für die folgenden Bestimmungsstaaten CN, JP, KR, europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR)
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Reaktoranordnung für die Durchführung katalytischer Gasphasenreaktionen, insbesondere zur Gewinnung von Phthalsäureanhydrid

Die Erfindung betrifft eine Reaktoranordnung gemäß Gattungsbe-
griff des Patentanspruchs 1.

Aus DE-1 210 791 ist es bekannt, die stark exotherme Herstellung
von Phthalsäureanhydrid (PSA) durch katalytische Luftoxidation
von Naphthalin unter Aufteilung der Wärmetönung in mehreren hin-
tereinandergeschalteten, immer größer werdenden Reaktionskammern
mit dazwischen erfolgender Kühlung durch Wassereinspritzung ge-
samtheitlich unterhalb der Explosionsgrenze durchzuführen.

Des weiteren ist es aus DE 25 46 268 C3 bekannt, PSA durch kata-
lytische Luftoxidation von o-Xylol oder Naphthalin in einem
salzbadgekühlten Röhrenreaktor mit zwei aufeinanderfolgenden Ka-
talsatorschichten herzustellen, um die, vor allem bei verhält-
nismäßig hoher Beladung der Luft mit dem zu oxidierenden Prozeß-
gas, zunächst entstehenden Nebenprodukte, wie vor allem Phthalid
bzw. Naphtochinon, abzubauen. In diesem Fall soll die Beladung
bis in den Explosionsbereich hinein erfolgen. Die Reaktionsrohre
sollen bis zu 3,5 m lang sein.

Des weiteren gibt US-A-4,215,053 für die PSA-Synthese ein zwei-
stufiges Oxidationsverfahren an, wobei der zweite Schritt unter
schärferen Bedingungen erfolgen soll als der erste und bei län-
gerer Verweilzeit.

Nach EP 0 453 951 B1 erfolgt die PSA-Synthese in einem Röhrenre-
aktor mit zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen und getrenn-
ter Salzbadkühlung beider Zonen gemäß DE-A-2 201 528.

- 2 -

Gemäß EP 0 686 633 A1 finden zur PSA-Synthese zwei aufeinanderfolgende salzbadgekühlte Röhrenreaktoren mit zusätzlicher Zwischen- und Nachkühlung vor bzw. nach dem zweiten Reaktor Verwendung, wobei die Rohre des zweiten Reaktors wesentlich länger sein sollen als diejenigen des ersten. Dem aus dem ersten Reaktor austretenden Reaktionsprodukt wird vor Eintritt in den zweiten Reaktor nochmals Einsatzmaterial zugesetzt. Dabei wird der zweite Reaktor näher an der Entflammbarkeitsgrenze betrieben als der erste.

DE-197 42 821 A1 zeigt zur PSA-Synthese einen einem Hauptreaktor nachgeschalteten Festbettreaktor, der mit einem vorausgehenden und nachfolgenden Kühler in einem mit dem Hauptreaktor über eine Rohrleitung verbundenen Gehäuse zusammengefaßt ist.

Aus DE 198 07 018 A1, wovon im Gattungsbegriff ausgegangen wird, sind für die PSA-Synthese zwei aufeinanderfolgende Reaktoren bekannt, von denen der erste ein salzbadgekühlter Röhrenreaktor und der zweite, sogenannte Nachreaktor ein ungekühlter Festbettreaktor ist. Hier soll mit sehr hohen Beladungen gefahren werden. Zweck des Nachreaktors ist es, die Produktqualität und Ausbeute zu steigern sowie die Lebensdauer des Katalysators zu verbessern.

DE 198 52 894 A1 zeigt schließlich noch zur PSA-Synthese eine Folge von Katalysatorfestbetten mit dazwischenliegenden Kühleinheiten in einem einzigen Gehäuse.

Wie bereits in der vorausgehend erörterten Schrift DE 197 42 821 A1 zum Ausdruck kommt, verringert sich das bei hoher Beladung auftretende Explosionsrisiko mit den in den diversen Apparaten und Rohrleitungen eingeschlossenen Volumina. Erfindungsgemäß

- 3 -

wird nun angestrebt, mit besonders hoher Beladung und entsprechend hohem Wirkungsgrad zu fahren, wobei man zwangsläufig weit in den Explosionsbereich hineingerät. Aus diesem Grund liegt der Erfindung, ausgehend von einer Reaktoranordnung nach Gattungsgriff die Aufgabe zugrunde, das Gasvolumen am Austritt des Hauptreaktors in Gestalt eines Röhrenreaktors noch weiter wesentlich zu verkleinern und daneben die Konstruktion zu vereinfachen.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die Kennzeichnungsmerkmale des Anspruchs 1 gelöst. Die Unteransprüche geben davon ausgehend vorteilhafte Ausgestaltungsmöglichkeiten an.

Dadurch, daß der Nachreaktor mit vorausgehender Kühlstufe mit dem Hauptreaktor in ein- und demselben Gehäuse angeordnet ist, lassen sich die Gasvolumina am Austritt des Hauptreaktors außerordentlich klein halten. Dazu noch erfordern Nachreaktor und Kühlstufe kein eigenes Gehäuse, ebenso wie dazwischenliegende Rohrleitungen entfallen. Nachdem der Nachreaktor in der Regel wiederum ein selbst ungekühlter Festbettreaktor sein wird, kann der betreffende Gehäuseteil leicht abnehmbar an den Mantelteil des Hauptreaktors angeflanscht sein, wodurch sich der Austausch des Katalysators von Hauptreaktor wie Nachreaktor einfach gestaltet. Dessen ungeachtet erscheint unter Verwendung der Erfindung eine Katalysatorlebensdauer von mehr als 5 Jahren bei einer Ausbeute von über 100 g/nm³ Phthalsäureanhydrid realisierbar.

Nachfolgend werden einige Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der begleitenden Zeichnungen genauer beschrieben. Von diesen zeigt:

Fig. 1 einen schematischen Längsschnitt durch eine erfindungsgemäße Reaktoranordnung samt angeschlossenem Kühlsystem,

- 4 -

Fig. 2 ein Detail aus einer ähnlichen Reaktoranordnung, wobei jedoch der Nachreaktor einen geringeren Durchmesser als der Hauptreaktor besitzt,

Fig. 3 ein ähnliches Detail, bei dem eine Querschnittsverringierung des Nachreaktors auf andere Weise bewirkt ist,

Fig. 4 ein Detail mit einem Nachreaktor anderer Gestalt,

Fig. 5 ein Detail vom Anschluß einer Kühlstufe nach Fig. 1 an den Hauptreaktor in etwas abgewandelter Ausführung,

Fig. 6 ein Detail vom Anschluß einer Kühlstufe anderer Bauart und

Fig. 7 einen schematischen Längsschnitt durch eine Kühlstufe wieder anderer Bauart.

Die in Fig. 1 gezeigte Reaktoranordnung 2 besitzt ein im ganzen zylindrisches Gehäuse 4 mit einer üblichen Gaseintrittshaube 6 und Gasaustrittshaube 8. Der Mantel des Gehäuses 4 ist in einzelne Abschnitte 10, 12 und 14 unterteilt entsprechend einem Hauptreaktor in Gestalt eines üblichen Röhrenreaktors 16, einer Kühlstufe 18 und einem Nachreaktor 20 in Gestalt eines ungekühlten Festbettreaktors. Die Mantelabschnitte 10 und 12 sind zusammenhängend, d.h. durchlaufend, ausgebildet und enden an einem oberseitigen Rohrboden 22 bzw. einem unterseitigen Rohrboden 24, wozwischen sich in bei Röhrenreaktoren gewohnter Weise ein von einem Kühlmittel in Gestalt eines Salzbades umströmtes Rohrbündel 26 erstreckt. Die Gaseintrittshaube 6 ist auf nicht näher gezeigte Weise an den Rohrboden 22 angeflanscht, ebenso wie der Mantelabschnitt 14 mit der Gasaustrittshaube 8 an den Rohrboden

- 5 -

24 angeflanscht ist. In der Nähe seiner beiden Enden befinden sich an dem Mantelabschnitt 10 wiederum bei Röhrenreaktoren üblicher Weise Ringkanäle 28 und 30, durch die das Kühlmittel aus dem Reaktor abgezogen bzw. nach Passieren einer Pumpe 32 dem Reaktor wieder zugeführt wird. Vor und nach der Pumpe 32 ist an das betreffende Pumpengehäuse 34 über Leitungen 36 und 38 ein Kühler 40 angeschlossen, durch den ein regelbarer Teilstrom des durch die Pumpe 32 umgewälzten Kühlmittels hindurchgeleitet wird. Im Inneren des Reaktors 16 können sich, wie gezeigt, in wiederum üblicher Weise Leitbleche 42 und 44 befinden, um dem Kühlmittel im Bereich des Rohrbündels 26 eine radiale Strömungskomponente zu erteilen. Die Leitbleche 42 und 44 können, wie gezeigt, aus an sich bekannten Ring- und Kreisscheiben bestehen und, davon abgesehen, - ggf. variierende - Durchtrittsöffnungen für das Kühlmittel um die Rohre herum wie auch zwischen den Rohren des Rohrbündels 26 aufweisen.

Zweckmäßigerweise beträgt die Temperaturdifferenz über das Rohrbündel 26 hinweg in einer Ebene weniger als 15°C und diejenige zwischen Reaktorein- und -austritt (Ringkanal 30 bzw. 28) weniger als 30°C. Axial gesehen kann das Kühlmittel durch den Röhrenreaktor 16 im Gleichstrom wie im Gegenstrom in bezug auf das Reaktionsgas hindurchtreten. Prinzipiell kann das Reaktionsgas auch abweichend von Fig. 1 von unten nach oben durch die Reaktoranordnung 2 hindurchtreten, wobei dann freilich die gesamte Anordnung gewissermaßen auf den Kopf zu stellen ist. Ferner kann der Röhrenreaktor 16 bereits für sich mehrere Reaktionszonen mit mehr oder weniger voneinander getrennten Kühlmittelkreisläufen und ggf. auch unterschiedlichen Katalysatoren gemäß DE 2 201 528 A aufweisen.

Ungeachtet der Unterbringung von Röhrenreaktor 16, Kühlstufe 18 und Nachreaktor 20 in ein- und demselben Gehäuse gestattet es

- 6 -

der Aufbau etwa nach Fig. 1, diese Elemente leicht voneinander zu trennen. Hinsichtlich des Katalysatoraustauschs kann es zweckmäßig sein, den Katalysator des Nachreaktors 20 zu einem anderen Zeitpunkt zu erneuern als denjenigen des Röhrenreaktors 16. Dabei ist es auch denkbar, den einen oder anderen Katalysator nur teilweise zu ersetzen, den Katalysator des Röhrenreaktors 16 anschließend im Nachreaktor 20 einzusetzen oder umgekehrt, und dergl. mehr.

Abweichend von Fig. 1 kann der Röhrenreaktor 16 im Bedarfsfall prinzipiell von solcher Art sein, wie in DE 2 201 528 A und/oder DE 34 09 159 A angegeben, d.h. mit mehreren aufeinanderfolgenden, voneinander ganz oder teilweise getrennten Reaktionszonen oder mit mehreren Pumpen an ein- und denselben Ringkanälen, und/oder er kann in seinem Inneren einen oder mehrere Bypässe für das Kühlmittel nach WO 90/06807 aufweisen und dergl. mehr.

Im Beispiel der Fig. 1 tritt durch die Kühlstufe 18 in Gestalt eines Röhrenkühlers über diesem eigene Ringkanäle 46 und 48 ein wiederum regelbarer Teilstrom des gleichen Kühlmittels hindurch, wie es auch in dem Röhrenreaktor 16 Anwendung findet, wobei dieser Teilstrom aus zwei Strömen mischbar ist, die einerseits über eine Leitung 50 vom Eintritt in den Röhrenreaktor 16, andererseits über eine Leitung 52 vom Austritt des Kühlers 40 stammen. Der Rückfluß erfolgt über eine Leitung 54 von dem Ringkanal 46 zu dem Ringkanal 28.

Die durch die Kühlstufe 18 hindurch umgewälzte Wärmeträgermenge muß den Wert $M_{\min} = Q/(c \cdot \Delta t)$ überschreiten mit
 $Q [W]$ = von der Kühlstufe 18 abzuführende Wärmemenge,
 $c^* [J/kg \cdot ^\circ C]$ = spezifische Wärmekapazität und

- 7 -

$\Delta t [^{\circ}\text{C}]$ = Temperaturdifferenz zwischen Kühlmittelaustrittstemperatur am Reaktor und Prozeßgas-temperatur am Austritt der Kühlstufe 18

Indessen kann und soll sich die von der Kühlstufe 18 herbeigeführte Temperaturabsenkung des Reaktionsgases auf maximal 120°C beschränken.

Erforderlichenfalls kann die Leitung 54 auch zu einer anderen Stelle des Kühlmittelkreislaufs führen, etwa einer solchen saugseitig unmittelbar vor der Pumpe 32, um so ein ausreichend hohes Druckgefälle für die Kühlstufe 18 zu erhalten. Darüber hinaus kann die Kühlstufe 18 selbstverständlich auch mit einem eigenen Kühlsystem betrieben werden.

Solange in dem Röhrenreaktor 16 und der Kühlstufe 18 das gleiche Kühlmittel Verwendung findet, genügt es, die Kühlstufe 18 von dem Röhrenreaktor 16 lediglich durch eine - nicht sorgfältigabdichtende - Trennplatte 56 zu trennen. Gewünschtenfalls kann jedoch durch Einwalzen der Rohre, wie in DE 2 201 528 A angesprochen, eine sehr weitgehende wenn nicht sogar vollkommene Abdichtung erreicht werden, entsprechend einer Leckage von jedenfalls < 1 Liter pro Stunde und Rohr.

Davon unabhängig können die Rohre des Rohrbündels 26 auch noch innerhalb der Kühlstufe 18 mit Katalysator, ebenso aber auch mit einem Inertmaterial gefüllt sein, oder es können dort Drahtspiralen oder dergl. eingebaut sein, um die Turbulenz des Gases und damit den Wärmeübertritt zu verbessern.

Dem Nachreaktor 20 ist eine Gassammelzone 58 gefolgt von einem Mischer 60 vorgeschaltet, der aus einer Schüttung eines Inertmaterials, aus Metallstreifen oder, wie gezeigt, aus zwei Lagen eines Drahtgeflechts, aus profilierten Lochplatten oder dergl.

- 8 -

bestehen kann. Der Nachreaktor 20 ist ein Festbettreaktor aus einer Katalysatorschüttung, die auf einer gasdurchlässigen Tragplatte 62 aufliegt. An den Nachreaktor 20 kann sich, wie gestrichelt angedeutet, eine Nachkühlstufe 64 anschließen, um das aus dem Nachreaktor austretende Reaktionsgas auf eine für einen PSA-Abscheider verträgliche Temperatur abzukühlen. Die Nachkühlstufe 64 kann in ähnlicher Weise gestaltet sein wie die Kühlstufe 18 oder in irgendeiner anderen geläufigen Weise.

Bemerkenswert bei der so weit beschriebenen Reaktoranordnung 2 ist, daß sich die Gassammelzone 58, vor allem bei Verwendung eines nachfolgenden Mischers, wie des gezeigten Mixers 60, fast nach Belieben verkleinern läßt. Da dem aus dem Röhrenreaktor 16 austretenden Gas innerhalb der Kühlstufe 18 nur das Rohrvolumen zur Verfügung steht, das sich zudem noch, etwa durch eine Füllung, verkleinern läßt, verringert sich dementsprechend das Explosionsrisiko selbst bei hoher Beladung. Bekanntermaßen ist das Explosionsrisiko bei bestimmten Reaktionsprodukten und bestimmter Beladung nämlich, abgesehen von der Temperatur, von dem den Reaktionsgasen zur Verfügung stehenden Volumen und von der Verweildauer der Reaktionsgase darin abhängig. Sollte es dennoch einmal zu einer Explosion kommen, so ist dieser nur ein geringes Gasvolumen unterworfen, wodurch sich der Druckanstieg in beherrschbaren Grenzen hält.

Aus den vorgenannten Gründen - Verringerung des Explosionsrisikos; Verringerung des Explosionsdrucks - wird bei dem nach der Erfindung zum Einsatz kommenden Röhrenreaktor 16 der Gaseintrittsbereich (Gaseintrittshaube; gaseintrittsseitiger Rohrboden) zweckmäßigerverweise in der Weise gestaltet, wie in DE 198 06 810 A1 angegeben.

Die in Fig. 2 (ausschnittsweise) gezeigte Reaktoranordnung gleicht im Prinzip derjenigen aus Fig. 1. Entsprechend sind gleichartige Elemente mit den gleichen Bezugszahlen bezeichnet.

Zu erkennen ist das untere Ende des Röhrenreaktors 16 mit der darunterliegenden Kühlstufe 18, voneinander getrennt durch die Trennplatte 56, sowie der unterseitig darauffolgende Nachreaktor 20 mit vorausgehendem Mischer 60 und davorliegender Gassammelzone 58. Gegenüber Fig. 1 ist indessen zur Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit in dem Nachreaktor 20 dessen Durchmesser und damit sein Querschnitt verringert.

Gemäß Fig. 3 ist eine ähnliche Querschnittsverringerung des Nachreaktors 20 bei sonst ähnlicher Ausbildung wie nach Fig. 1 durch einen zentralen Verdrängerkörper 66 erreicht.

In Fig. 4 ist ein Nachreaktor 20' hohlzylindrischer Gestalt gezeigt, wie er gleichfalls auf die erfindungsgemäße Weise Anwendung finden kann. In diesem Fall wird der Katalysator von einem Drahtkorb 68 aufgenommen. Eine Abdeckung 70 verhindert einen unmittelbaren Austritt des Reaktionsgases unter Umgehung des Nachreaktors 20'.

In weiterer Abweichung von den vorausgehenden Figuren zeigt Fig. 4 beispielhaft eine vollkommene Trennung der Kühlstufe 18 von dem Röhrenreaktor 16, wozu der Röhrenreaktor 16 mit einem eigenen Rohrboden, 72, abschließt und die Kühlstufe 18 ein eigenes Rohrbündel 74 aufweist. Dementsprechend besitzt die Kühlstufe 18 zwei eigene Rohrböden, 76 und 78, von denen der Rohrboden 76 dem Rohrboden 72 des Röhrenreaktors 16 mit geringem Abstand 80 gegenüberliegt. Bei genügendem Abstand 80 brauchen die Rohre des Rohrbündels 74 nicht, wie gezeigt, mit denen des Rohrbündels 26 zu fluchten. Auch kann die Zahl der Rohre der Kühlstufe 18 von

- 10 -

derjenigen des Röhrenreaktors 16 verschieden sein, ebenso wie die von den Rohren eingenommene Querschnittsfläche.

Dazu noch kann der den Abstand 80 bildende Raum einen Mischer aufnehmen ähnlich dem Mischer 60 aus den Figuren 1 - 3, um das aus dem Röhrenreaktor 16 austretende Prozeßgas vor Eintritt in das Rohrbündel 74 der Kühlstufe 18 zu homogenisieren.

Auf jeden Fall empfiehlt es sich, den betreffenden Raum, wie im übrigen auch den Raum 58 zwischen Kühlstufe 18 und Nachreaktor 20 bzw. 20', oder zumindest die darin vorhandenen freien Volumina möglichst klein zu machen, um das Explosionsrisiko und, im Falle einer dennoch eintretenden Explosion, den Druckanstieg gering zu halten.

Es versteht sich, daß bei getrennter Ausführung der Kühlstufe 18, etwa nach Fig. 4, das Kühlmittel innerhalb der Kühlstufe 18 nicht das gleiche zu sein braucht wie dasjenige im Röhrenreaktor 16. So kommt als Kühlmittel für die Kühlstufe 18 beispielsweise auch Druckwasser in Betracht.

Fig. 5 zeigt - sehr schematisch - wiederum einen demjenigen aus Fig. 1 vergleichbaren Aufbau, indem hiernach ein Rohrbündel 26 dem Röhrenreaktor 16 und der Kühlstufe 18 gemeinsam ist und die beiden letzteren lediglich durch eine Trennplatte, 56, voneinander getrennt sind. Hier jedoch tritt an die Stelle eines Ringkanals, wie des Ringkanals 46, für den Kühlmittelaustritt aus der Kühlstufe 18 eine Anzahl Durchbrechungen in Gestalt kalibrierter Bohrungen 82 in der Trennplatte 56, durch die das Kühlmittel aus der Kühlstufe 18 anstatt über eine Leitung, wie die Leitung 54 aus Fig. 1, unmittelbar in den Röhrenreaktor 16 übertritt.

- 11 -

Zur Erhöhung des Druckgefälles für den Kühlmittelübertritt können sich, wie in Fig. 5 gestrichelt dargestellt, an die Bohrungen 82 mehr oder weniger weit zu dem Kühlmittelaustrittsende des Röhrenreaktors 16 hin führende Rohre 84 anschließen. Andererseits können funktionsgleiche Durchbrechungen wie die in Fig. 5 gezeigten Bohrungen 82 auch von um zumindest einen Teil der Rohre des Rohrbündels 26 herum bewußt ausgebildeten Ringspalten gebildet werden.

Gemäß Fig. 6 können bei einer Kühlstufe 18 mit Ringkanälen diese abweichend von den Ringkanälen 46 und 48 nach den Figuren 1 bis 4 auch in das Innere der Kühlzone, genauer gesagt des Mantelabschnitts 12, verlegt werden. Dazu befinden sich an der Peripherie außerhalb des Rohrbündels 26 gelochte zylindrische Dosierplatten 86 und 87, die mit ihren Rändern 88 und 90 einerseits nicht bis zu der Trennscheibe 56 bzw. dem Rohrboden 76, andererseits nicht bis zu dem Rohrboden 24 bzw. 78 reichen. Eine horizontale ringförmige Trennscheibe 92 teilt den außerhalb der Dosierplatten 86 und 87 liegenden Ringraum in zwei übereinanderliegende Abschnitte 94 und 96 auf, die mit einem Eintrittsstutzen 98 bzw. einem Austrittsstutzen 100 für das Kühlmittel in Verbindung stehen. Dabei können die Ringspalte 102 und 104 über bzw. unter den Dosierplatten 86 und 87 wie auch deren Lochgröße und/oder Lochabstand über den Umfang hinweg so variieren, daß der Zu- bzw. Austritt des Kühlmittels über den Umfang der Dosierplatten 86 hinweg im wesentlichen konstant ist. Unter Umständen können auch die Ringspalte 102 und 104 oder aber die Löcher der Dosierplatten 86 und 87 entfallen. Im Inneren der Kühlstufe 18 sind analog dem Röhrenreaktor 16 Umlenkbleche (nicht dargestellt) angeordnet.

Fig. 7 zeigt, wie in einer Kühlstufe 18 wieder anderer Bauart durch seitliche Eintritts- und Austrittsstutzen 98 bzw. 100 ähn-

- 12 -

lich denjenigen nach Fig. 6 in Verbindung mit einem horizontalen Leitblech 106 eine U-förmige Querströmung des Kühlmittels erreicht werden kann. Sodann ist in Fig. 7 - lediglich beispielhaft - noch ein Entgasungskanal 108 zur Entgasung des Kühlmittels aus dem Inneren der Kühilstufe 18 zu erkennen, wie er üblicherweise auch bei Röhrenreaktoren Anwendung findet.

Es versteht sich, daß die vorausgehend beschriebenen Einzelleaggregate und deren Teile mancherlei Abwandlungen erfahren können. So etwa kann der Hauptreaktor 16 ein Mehrzonenreaktor sein, oder es können die Rohre einer Kühilstufe 18 in Gestalt eines Röhrenkühlers strömungsbeeinflussende Einbauten und/oder eine Inertmaterialfüllung enthalten.

Patentansprüche:

1. Reaktoranordnung (2) für die Durchführung katalytischer Gasphasenreaktionen, insbesondere zur Gewinnung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylool und/oder Naphthalin, mit einem eine Katalysatorfüllung aufweisenden Hauptreaktor (16) in Gestalt eines flüssigkeitsgekühlten Röhrenreaktors und einem diesem nachgeschalteten Nachreaktor (20; 20'), dem eine Kühlstufe (18) vorausgeht, wobei sich die Kühlstufe und der Nachreaktor in ein- und demselben Gehäuse (4) befinden, dadurch **gekennzeichnet**, daß sich die Kühlstufe (18) und der Nachreaktor (20) mit dem Hauptreaktor (16) in ein- und demselben Gehäuse (4) befinden.
2. Reaktoranordnung (2) nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß zwischen Hauptreaktor (16) und Nachreaktor (20; 20') ein Mischer (60) zwischengeschaltet ist.
3. Reaktoranordnung (2) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Kühlstufe (18) in einem Nebenschluß des Kühlmittelkreises für den Hauptreaktors (16) liegt.
4. Reaktoranordnung (2) nach Anspruch 3, dadurch **gekennzeichnet**, daß der Teilstrom für die Kühlstufe (18) separat regelbar ist.
5. Reaktoranordnung (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch **gekennzeichnet**, daß die Kühlstufe (18) von einem Röhrenkühler gebildet wird.

6. Reaktoranordnung (2) nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre des Röhrenkühlers unmittelbare Fortsetzungen der Reaktionsrohre des Hauptreaktors (16) sind.

7. Reaktoranordnung (2) nach Anspruch 6 in Verbindung mit Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlstufe (18) von dem Hauptreaktor (16) lediglich durch eine Trennplatte (56) getrennt ist, während sich ein Rohrboden (24) erst am Gasaustritt der Kühlstufe befindet.

8. Reaktoranordnung (2) nach Anspruch 3 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der betreffende Teilstrom des Kühlmittels über mindestens eine Durchbrechung (82) zwischen Hauptreaktor (16) und Kühlstufe (18) im Inneren des Reaktorgehäuses (4) zustande kommt.

9. Reaktoranordnung (2) nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sich an die Durchbrechung (82) zur Vergrößerung des Druckgefälles ein sich zum Wärmeträgereintrittsende des Hauptreaktors (16) hin erstreckendes Rohr (84) anschließt.

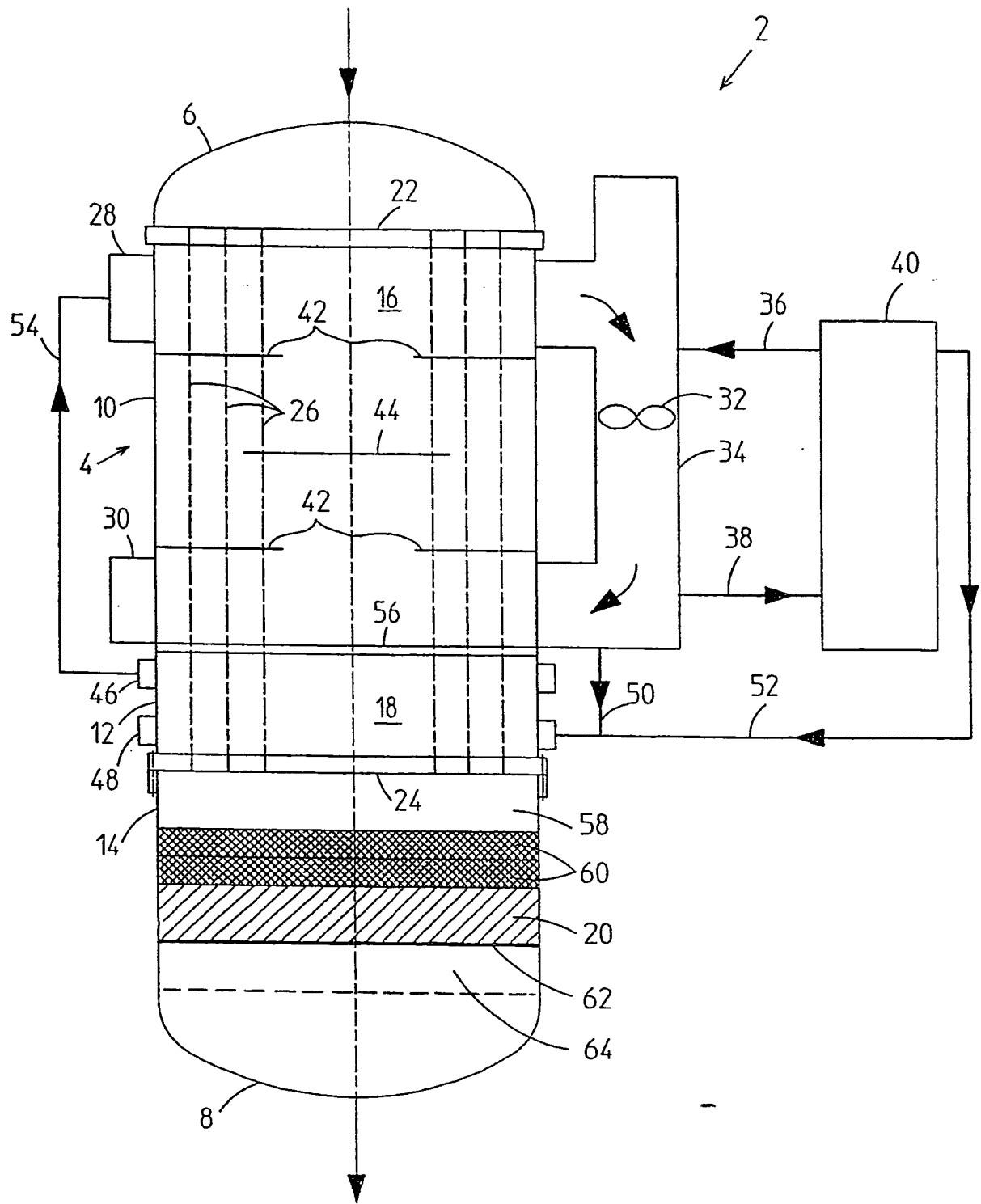
10. Reaktoranordnung (2) nach Anspruch 8 in Verbindung mit Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine Mehrzahl solcher Durchbrechungen von um zumindest einen Teil der Rohre herum ausgebildeten Ringspalten der Trennplatte (56) gebildet werden.

11. Reaktoranordnung (2) nach Anspruch 5 oder einem der folgenden Ansprüche, soweit auf Anspruch 5 rückbezogen, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlstufe (18) Ringkanäle (46, 48) für die periphere Zu- bzw. Abführung des durch die Kühlstufe hindurchgeleiteten Kühlmittels aufweist.

12. Reaktoranordnung (2) nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die betreffenden Ringkanäle sich im Inneren des Mantels der Kühlstufe (18) befinden.
13. Reaktoranordnung (2) nach Anspruch 5 oder einem der darauf folgenden Ansprüche, soweit auf Anspruch 5 rückbezogen, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlstufe (18) mindestens ein eine Querströmung des durch sie hindurchgeleiteten Kühlmittels herbeiführendes Leitblech (106) enthält.
14. Reaktoranordnung (2) nach Anspruch 5 oder einem der darauf folgenden Ansprüche, soweit auf Anspruch 5 rückbezogen, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre des Röhrenkühlers strömungsbeeinflussende Einbauten und/oder eine Inertmaterialfüllung enthalten.
15. Reaktoranordnung (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlstufe (18) entsprechend ausgelegt und/oder geregelt ist, eine Temperaturabsenkung des Reaktionsgases um maximal 120°C zu bewirken.
16. Reaktoranordnung (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Hauptreaktor (16) und Kühlstufe (18) ein Mischer zwischengeschaltet ist.
17. Reaktoranordnung (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Hauptreaktor (16) ein Mehrzonenreaktor ist.
18. Reaktoranordnung (2) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Nachreaktor (20; 20') ein ungekühlter Festbettreaktor ist.

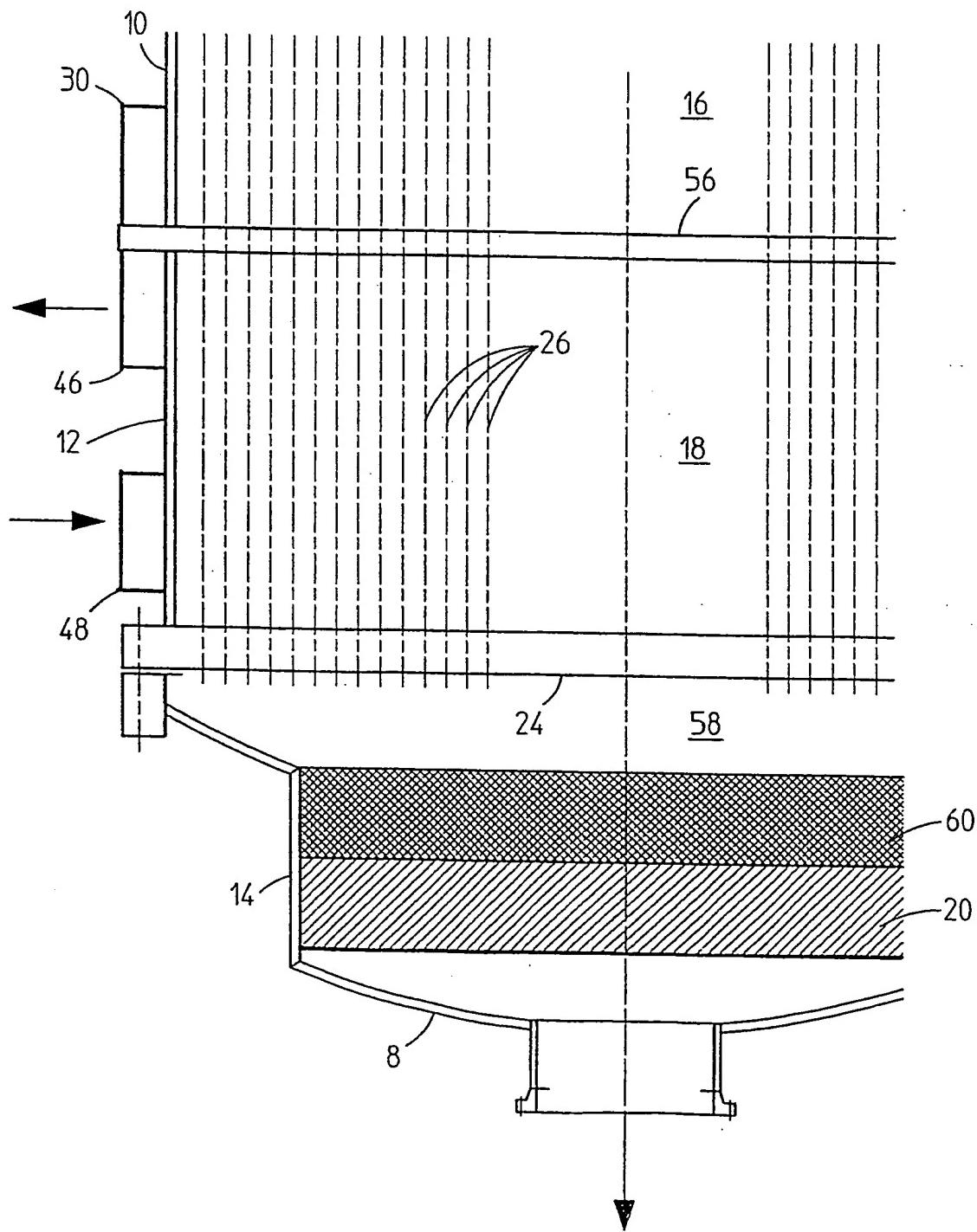
1/7

Fig. 1



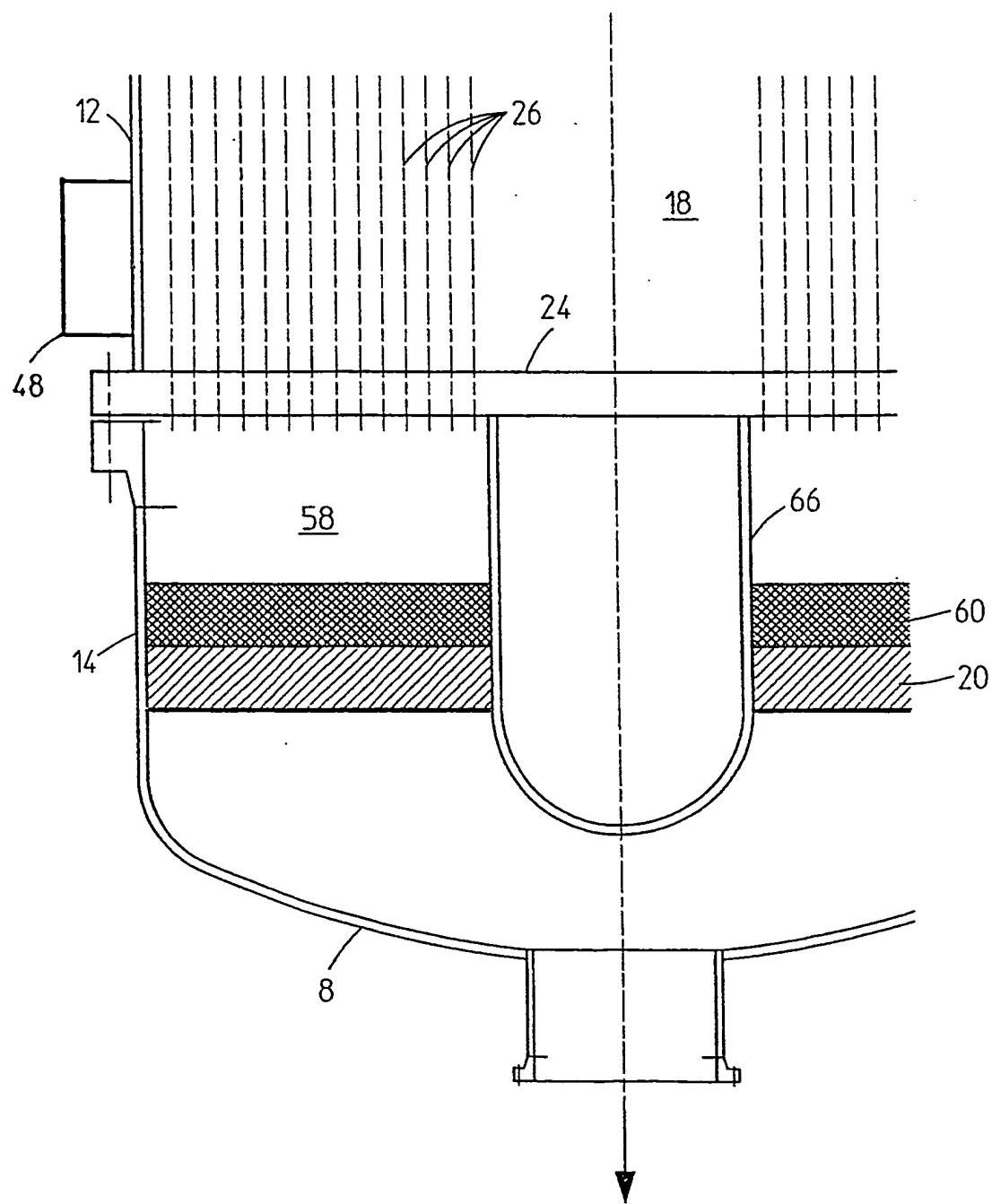
2/7

Fig.2



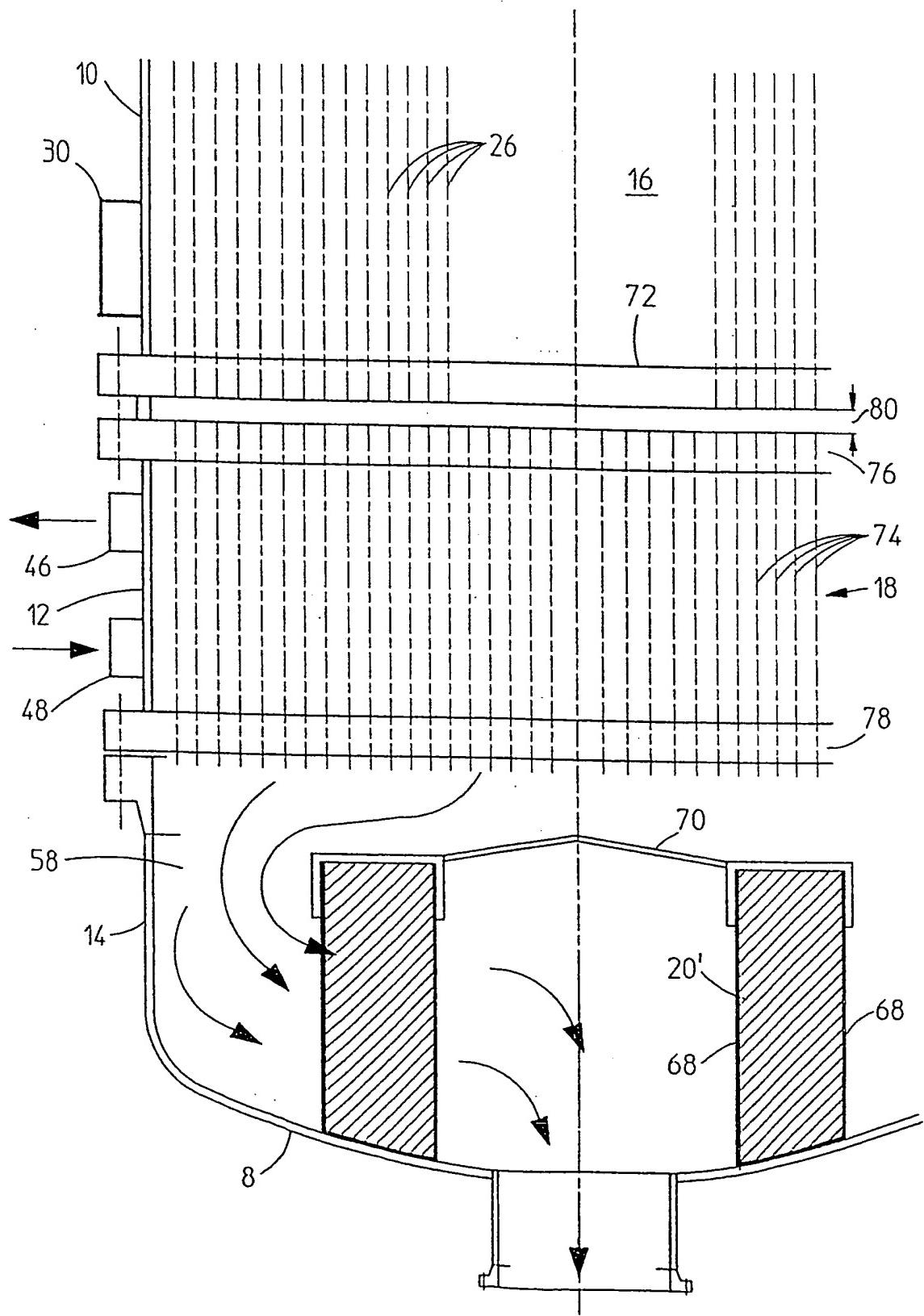
3/7

Fig.3

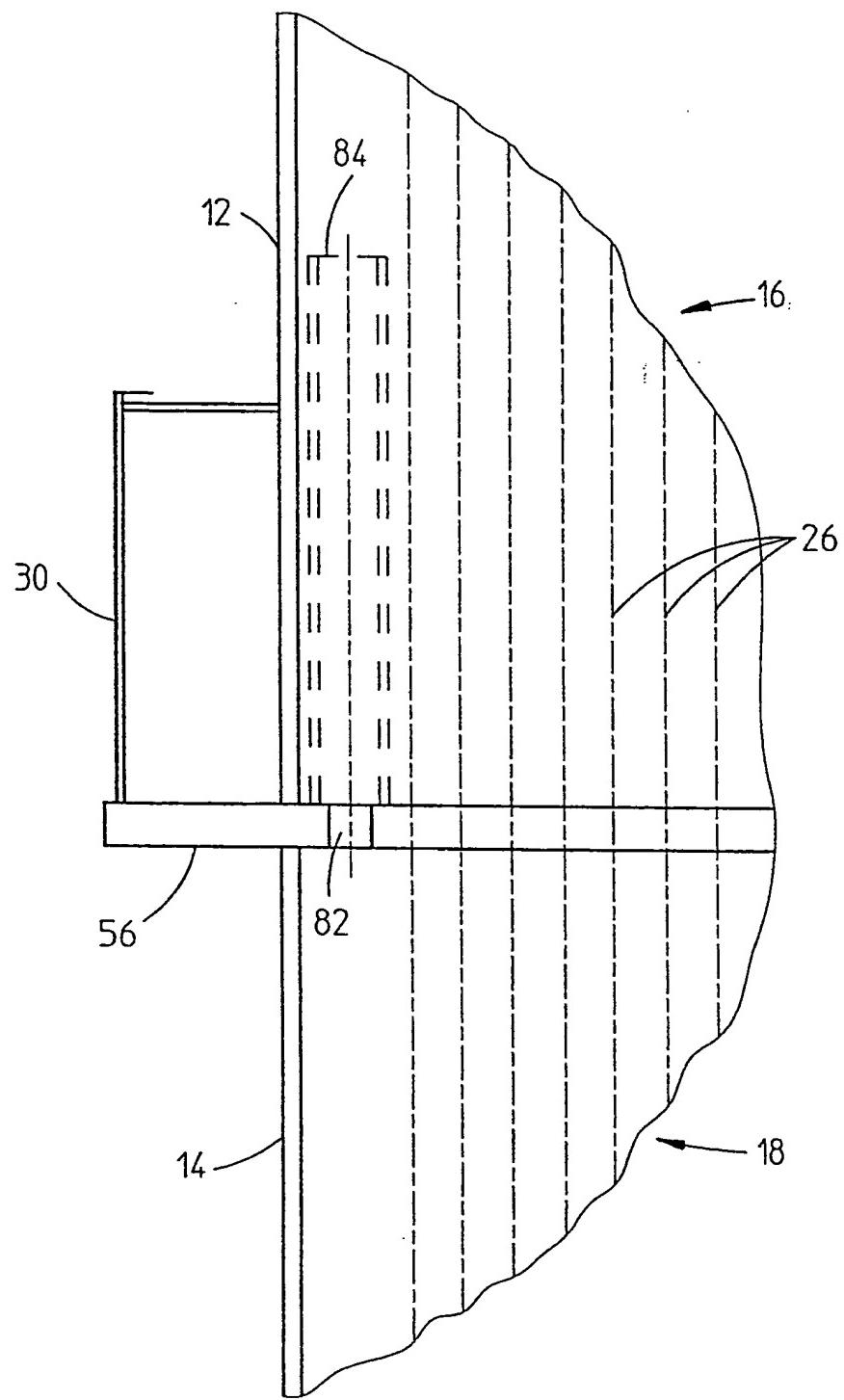


4/7

Fig.4

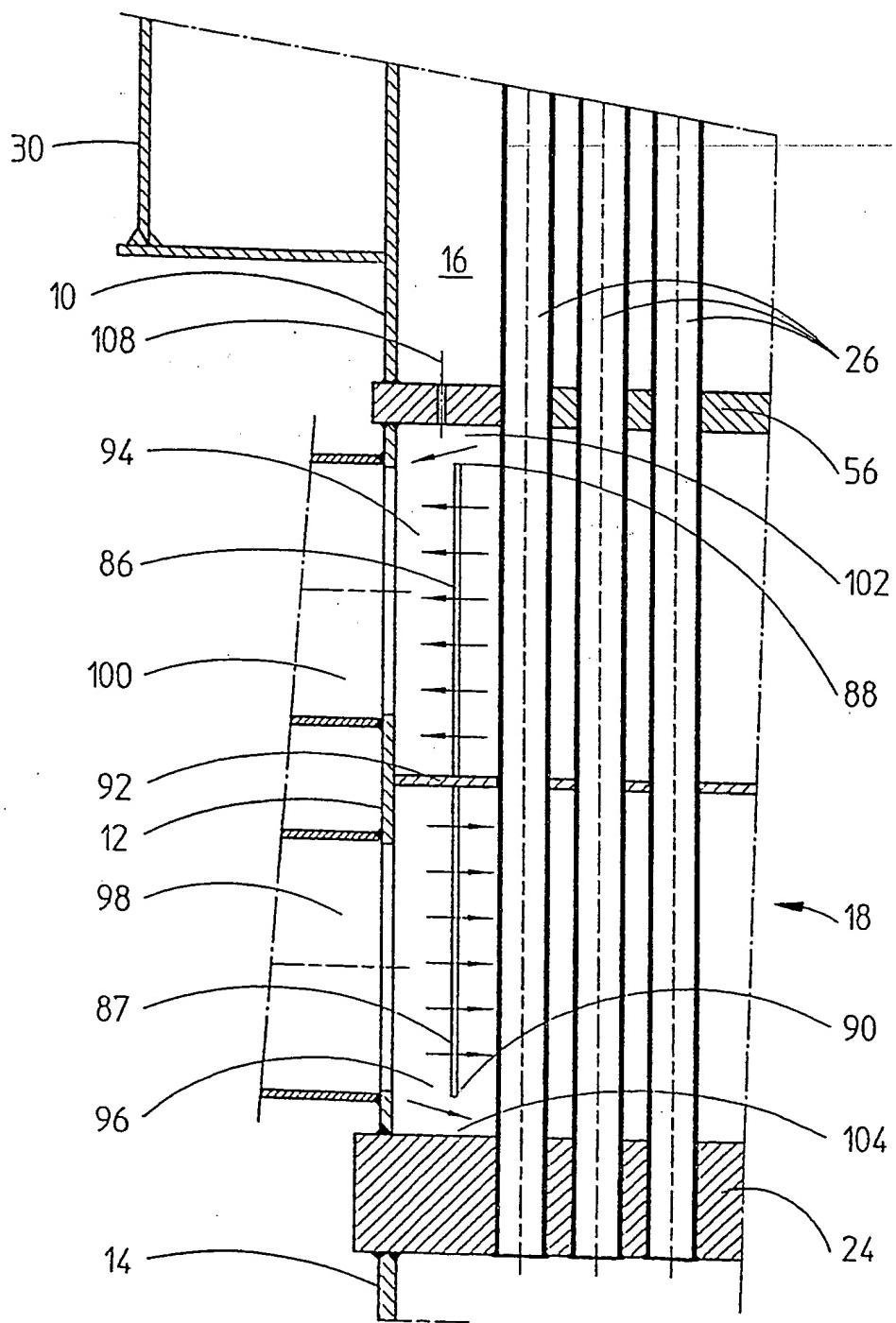


5/7
Fig.5



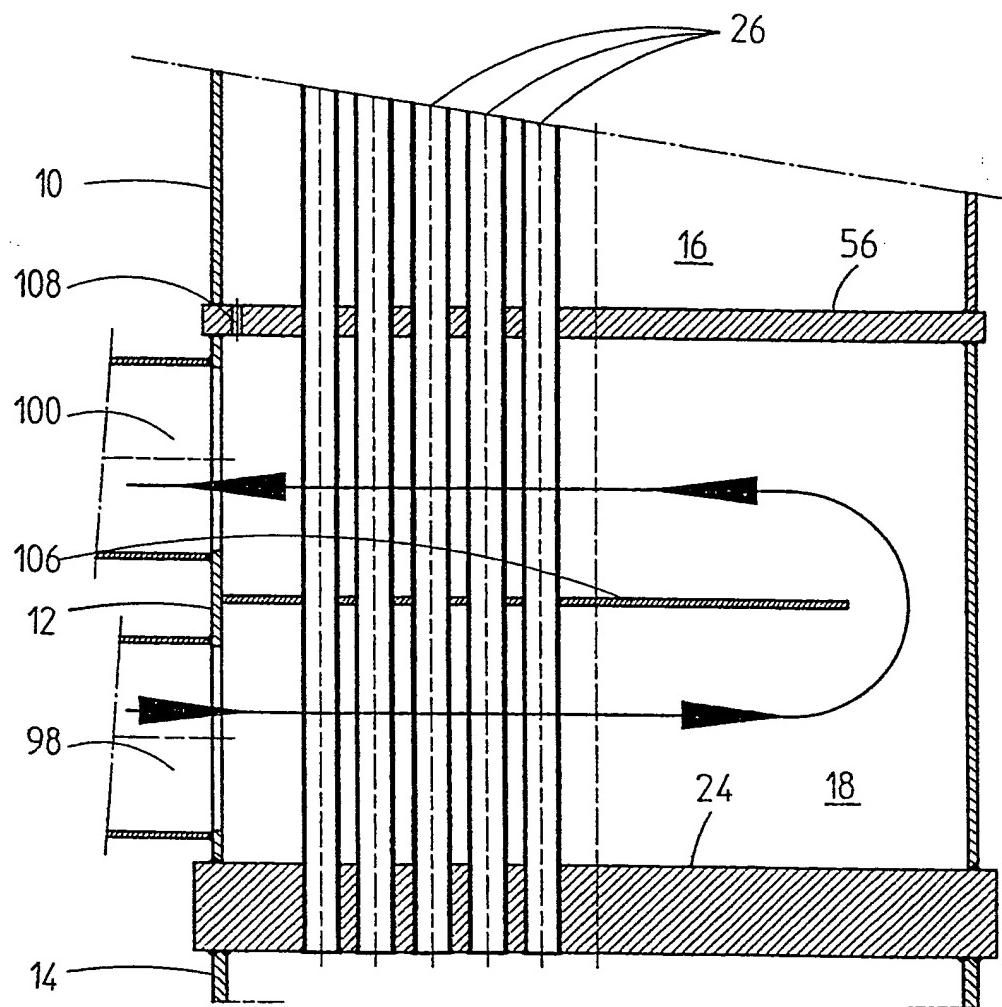
6/7

Fig. 6



7/7

Fig. 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J8/04 B01J8/06 C07C51/265

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| A | DE 197 42 821 A (GEA LUFTKUEHLER HAPPEL GMBH) 15 April 1999 (1999-04-15) cited in the application the whole document --- | 1 |
| A | DE 198 07 018 A (NESTE OY) 27 August 1998 (1998-08-27) cited in the application the whole document --- | 1,18 |
| A | EP 0 686 633 A (FUDERER ANDRIJA DR ING) 13 December 1995 (1995-12-13) cited in the application the whole document --- | 1 -/- |

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2002

Date of mailing of the international search report

13/12/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Belleghem, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/09515

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | US 5 986 146 A (SIOLI GIANCARLO) 16 November 1999 (1999-11-16) column 6, line 16 -column 7, line 22; figures --- | 1 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 227 (C-0718), 15 May 1990 (1990-05-15) & JP 02 056238 A (JGC CORP; OTHERS: 01), 26 February 1990 (1990-02-26) figure 2 --- | 1 |
| A | US 3 871 445 A (GUTLHUBER FRIEDRICH ET AL) 18 March 1975 (1975-03-18) --- | |
| A | US 5 161 605 A (GUTLHUBER FRIEDRICH) 10 November 1992 (1992-11-10) --- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/09515

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|--|--|--|
| DE 19742821 | A | 15-04-1999 | DE BE FR IT | 19742821 A1 1012445 A3 2768939 A1 RM980613 A1 | 15-04-1999 07-11-2000 02-04-1999 27-03-2000 |
| DE 19807018 | A | 27-08-1998 | SE CN DE IT SE US | 507313 C2 1194969 A ,B 19807018 A1 MI980259 A1 9700655 A 5969160 A | 11-05-1998 07-10-1998 27-08-1998 25-08-1998 11-05-1998 19-10-1999 |
| EP 0686633 | A | 13-12-1995 | DE EP US | 4412737 A1 0686633 A1 5608083 A | 19-10-1995 13-12-1995 04-03-1997 |
| US 5986146 | A | 16-11-1999 | AT AU AU BR CA CN DE DE DK WO EP ES GR HU PL RO RU TR ZA | 194925 T 715869 B2 5686796 A 9604918 A 2217521 A1 1184437 A ,B 69609496 D1 69609496 T2 820345 T3 9632190 A1 0820345 A1 2150124 T3 3034690 T3 9802255 A2 322760 A1 117677 B1 2156160 C2 970072 A1 9602803 A | 15-08-2000 10-02-2000 30-10-1996 25-04-2000 17-10-1996 10-06-1998 31-08-2000 29-03-2001 27-11-2000 17-10-1996 28-01-1998 16-11-2000 31-01-2001 28-01-1999 16-02-1998 28-06-2002 20-09-2000 21-02-1997 29-07-1996 |
| JP 02056238 | A | 26-02-1990 | NONE | | |
| US 3871445 | A | 18-03-1975 | DE BE FR GB IT JP JP JP NL | 2201528 A1 793928 A1 2168092 A1 1415791 A 972669 B 887607 C 48080473 A 52015272 B 7300127 A ,C | 02-11-1972 02-05-1973 24-08-1973 26-11-1975 31-05-1974 28-10-1977 27-10-1973 27-04-1977 17-07-1973 |
| US 5161605 | A | 10-11-1992 | WO DE EP | 9006807 A1 3874759 D1 0400014 A1 | 28-06-1990 22-10-1992 05-12-1990 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09515

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 B01J8/04 B01J8/06 C07C51/265

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | DE 197 42 821 A (GEA LUFTKUEHLER HAPPEL GMBH) 15. April 1999 (1999-04-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument — | 1 |
| A | DE 198 07 018 A (NESTE OY) 27. August 1998 (1998-08-27) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument — | 1,18 |
| A | EP 0 686 633 A (FUDERER ANDRIJA DR ING) 13. Dezember 1995 (1995-12-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument — | 1 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmelde datum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmelde datum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmelde datum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|---|---|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 6. Dezember 2002 | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 13/12/2002 |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Van Belleghem, W |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09515

C - (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | US 5 986 146 A (SIOLI GIANCARLO) 16. November 1999 (1999-11-16) Spalte 6, Zeile 16 - Spalte 7, Zeile 22; Abbildungen --- | 1 |
| A | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 227 (C-0718), 15. Mai 1990 (1990-05-15) & JP 02 056238 A (JGC CORP; OTHERS: 01), 26. Februar 1990 (1990-02-26) Abbildung 2 --- | 1 |
| A | US 3 871 445 A (GUTLHUBER FRIEDRICH ET AL) 18. März 1975 (1975-03-18) --- | |
| A | US 5 161 605 A (GUTLHUBER FRIEDRICH) 10. November 1992 (1992-11-10) --- | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09515

| Im Recherchebericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|----------------------------|---|--|
| DE 19742821 | A 15-04-1999 | DE 19742821 A1 BE 1012445 A3 FR 2768939 A1 IT RM980613 A1 | 15-04-1999 07-11-2000 02-04-1999 27-03-2000 |
| DE 19807018 | A 27-08-1998 | SE 507313 C2 CN 1194969 A ,B DE 19807018 A1 IT MI980259 A1 SE 9700655 A US 5969160 A | 11-05-1998 07-10-1998 27-08-1998 25-08-1998 11-05-1998 19-10-1999 |
| EP 0686633 | A 13-12-1995 | DE 4412737 A1 EP 0686633 A1 US 5608083 A | 19-10-1995 13-12-1995 04-03-1997 |
| US 5986146 | A 16-11-1999 | AT 194925 T AU 715869 B2 AU 5686796 A BR 9604918 A CA 2217521 A1 CN 1184437 A ,B DE 69609496 D1 DE 69609496 T2 DK 820345 T3 WO 9632190 A1 EP 0820345 A1 ES 2150124 T3 GR 3034690 T3 HU 9802255 A2 PL 322760 A1 RO 117677 B1 RU 2156160 C2 TR 970072 A1 ZA 9602803 A | 15-08-2000 10-02-2000 30-10-1996 25-04-2000 17-10-1996 10-06-1998 31-08-2000 29-03-2001 27-11-2000 17-10-1996 28-01-1998 16-11-2000 31-01-2001 28-01-1999 16-02-1998 28-06-2002 20-09-2000 21-02-1997 29-07-1996 |
| JP 02056238 | A 26-02-1990 | KEINE | - |
| US 3871445 | A 18-03-1975 | DE 2201528 A1 BE 793928 A1 FR 2168092 A1 GB 1415791 A IT 972669 B JP 887607 C JP 48080473 A JP 52015272 B NL 7300127 A ,C | 02-11-1972 02-05-1973 24-08-1973 26-11-1975 31-05-1974 28-10-1977 27-10-1973 27-04-1977 17-07-1973 |
| US 5161605 | A 10-11-1992 | WO 9006807 A1 DE 3874759 D1 EP 0400014 A1 | 28-06-1990 22-10-1992 05-12-1990 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)